

⑫特許公報(B2)

昭55-30207

⑬Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和55年(1980)8月9日

G 03 C 1/71
G 03 F 7/10
H 01 L 21/302
//C 08 F 299/02
C 08 G 69/26

6791-2H
7267-2H
6741-5F
7195-4J
7019-4J

発明の数 1

(全13頁)

1

2

⑯浮彫構造の製作方法

⑰特 願 昭49-21311

⑱出 願 昭49(1974)2月22日

(前置審査に係属中)

公 開 昭49-115541

⑲昭49(1974)11月5日

優先権主張 ⑳1973年2月22日㉑西ドイツ(D
E)㉒P 2308830.4

㉓発 明 者 ウォルフガング・クレーベルク 10
ドイツ連邦共和国エルランゲン・
ヘツセンシュトラッセ7

㉔発 明 者 ローラント・ループナー
ドイツ連邦共和国レッテンバッハ・
クレープハイマーシュトラッセ12 15

㉕発 明 者 ウィーラント・バルテル
ドイツ連邦共和国フュルト・カド
ルツブルガーシュトラッセ54

㉖出 願 人 シーメンス・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国ベルリン及びミ
ュンヘン(番地なし)

㉗代 理 人 弁理士 富村潔

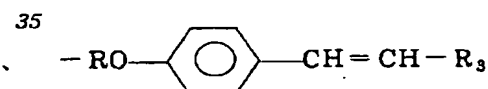
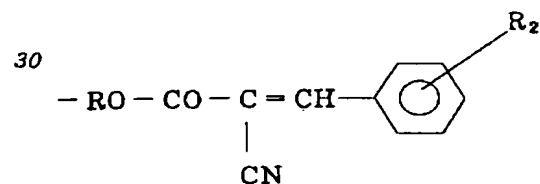
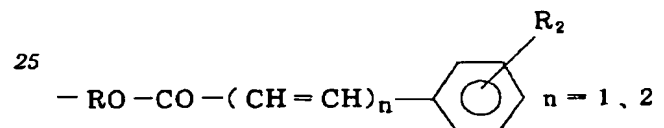
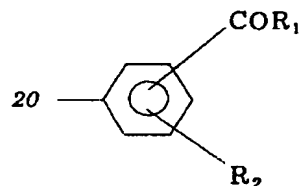
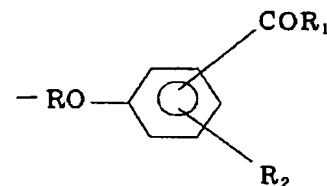
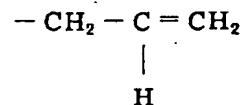
㉘特許請求の範囲

1 光その他の放射に感応する可溶性重合前段階物を層又は膜として基板上につけ、陰画マスクを通してこの層又は膜を照射し、非照射部分を溶解除去するか切り取り、必要に応じて熱処理を行うことにより耐熱性重合体から成る浮彫構造を製作する方法において、可溶性重合前段階物として、
(I) 放射に感応する基を持つ多官能性の炭素環式化合物と

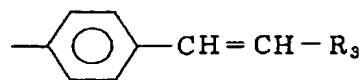
(II) ジアミン、ジイソシアネート、ジカルボン酸クロライド又はジカルボン酸

との重付加反応又は重縮合反応生成物が使用され、その際

(a) 放射感応基 R* を持つ化合物(I)は付加反応又は縮合反応に適したカルボキシル基、カルボン酸クロライド基、アミノ基、イソシアネート基或は水酸基の何れか二つと、それに対し一部は
5 オルト又はペリ位置に於てカルボキシル基にエステル状に結合された次の構造:



3



R = アルキル

R₁ = アルキル、フェニル、アルコキシフェニル、ハロゲンフェニル

R₂ = H、Cl、アルキル、アルコキシ

R₃ = 炭素環又は複素環式芳香族残基で環の C を介して結合される。

を持つ放射感応基を含み、

- (b) この化合物(I)と置換する(II)のジアミン、ジイソシアネート、ジカルボン酸クロライド又はジカルボン酸は少くとも一つの環構造要素を含み、そして

- (c) 重付加生成物は

化合物(I)としてジアミン又はジオールを夫々ジイソシアネートで置換することにより、又、重縮合生成物は

化合物(I)としてジカルボン酸クロライドをジアミンで置換することにより、又は同じくジカルボン酸をジイソシアネートで置換することにより、又は同じくジアミンをジカルボン酸クロライドで置換することにより又は同じくジイソシアネートをジカルボン酸で置換することにより

得ることを特徴とする浮彫構造の製作方法。

発明の詳細な説明

この発明は耐熱性の高い重合体から成る浮彫構造の製造方法に関するものである。

ポリアミドポリカルボン酸が熱に安定なポリイミドの可溶性前段階物として(重クロム酸塩)を混合することにより光による網状化に対して増感させることができることは公知である。これは例えば "Polymer Engineering and Science" 11、1971、426~430頁に記載されている。これをネガティブレジストとして使用し、露出と現像後焼鈍処理を施して耐熱性の高い浮彫構造を作ること、この光増感されたポリアミドポリカルボン酸の溶液とフィルムが極めて不安定であつて製作後直ちに加工しなければならな

いたため、著しく困難である。
未増感ポリアミドポリカルボン酸も冷却しておいても限定された保存安定性を持つだけである。増感材料から作られた耐熱性ポリイミドは多量の

4

無機塩を含む。このことはこの材料の電気絶縁材料としての使用を著しく制限する。

ポリアミドポリカルボン酸フィルムから感光塗料技術により浮彫構造を作り、フィルム材料を焼鈍によりポリイミドに変え得ることは、例えば西独特許公告公報第 1764977号により公知である。然しポリイミドポリカルボン酸の保存安定性に関する制限はこの場合も同程度に存在し、その上被覆されないフィルム部分を溶解除去する際し

しみこみが起り易いことに基いて十分な分解能が得られず、作られた構造の縁端部も充分尖鋭でない。
本発明は上述の欠点を回避することを目的とする。この目的は、可溶性重合前段階物として光その他の放射に感応する基を持つ多官能性の炭素環式又は複素環式化合物のジアミン、ジイソシアネート、ジカルボン酸クロライド又はジカルボン酸化物との付加反応又は縮合反応生成物を使用し、放射感応基を持つ化合物として付加反応又は縮合反応に適したカルボキシル基、カルボン酸塩化物基、アミノ基、イソシアネート基および水酸基中の二つとそれに対して一部はオルト位置に一部はペリ位置においてカルボキシル基にエステル状に結合された放射感応基を持ち、この化合物と置換するジアミン、ジイソシアネート、ビス酸塩化物又はジカルボン酸は少くとも一つのサイクリック構造要素を含むものとするることによつて達成される。

この可溶性重合前段階物は加熱によりこの基 R* を分離して新しい複素環式鎖状体となることが出来るもので層又は膜の形で基板上につけ陰画マスクを通して照射される。照射は紫外線によるのが有利である。続いて非照射部分を溶解除去するか切り取る。これから次の表の図式 a、b の第 2 工程において耐熱性の高い浮彫構造が作られる。この図式において点をつけた区画は放射感応基 R* と二つの付加反応又は縮合反応可能の化学基を付加的に含む環式化合物(環式化合物 I)を表わす。化学基の例は後で表にして示す。点をつけない区画は二つ又は四つの付加反応又は縮合反応可能の化学基を持つ環式化合物(環式化合物 II)を表わす。この化学基の例も後で表に示す。両図式の第 1 工程は環式化合物 I および II の付加反応又は縮合反応可能の化学基の付加重合又は縮合重

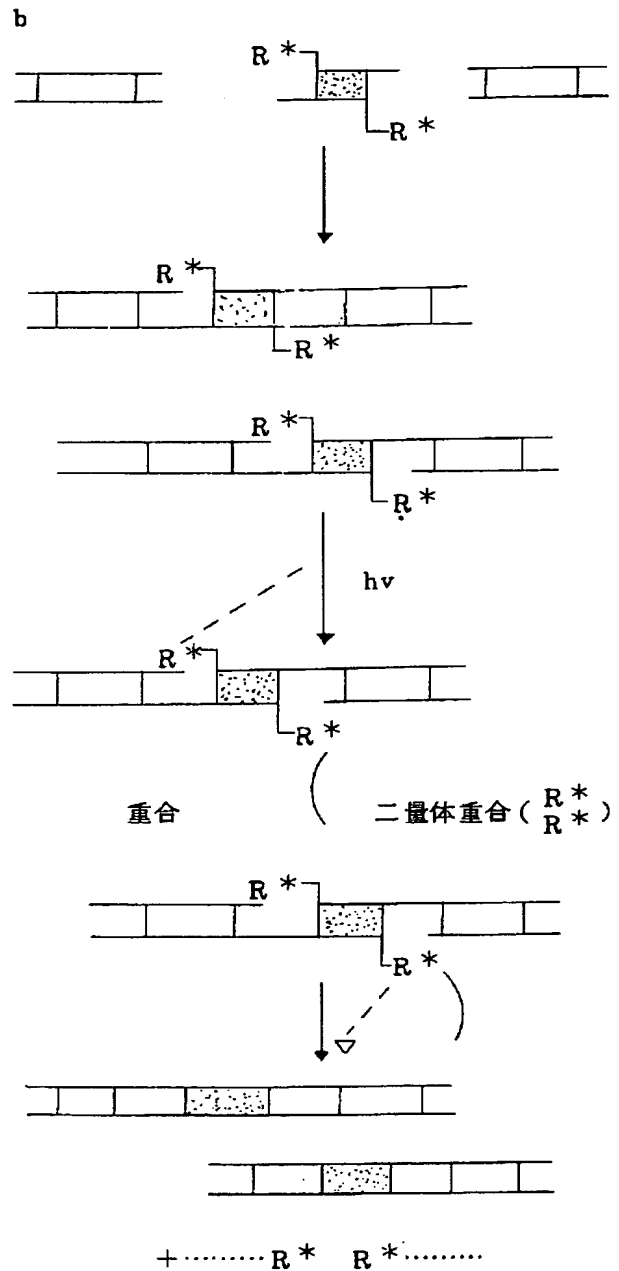
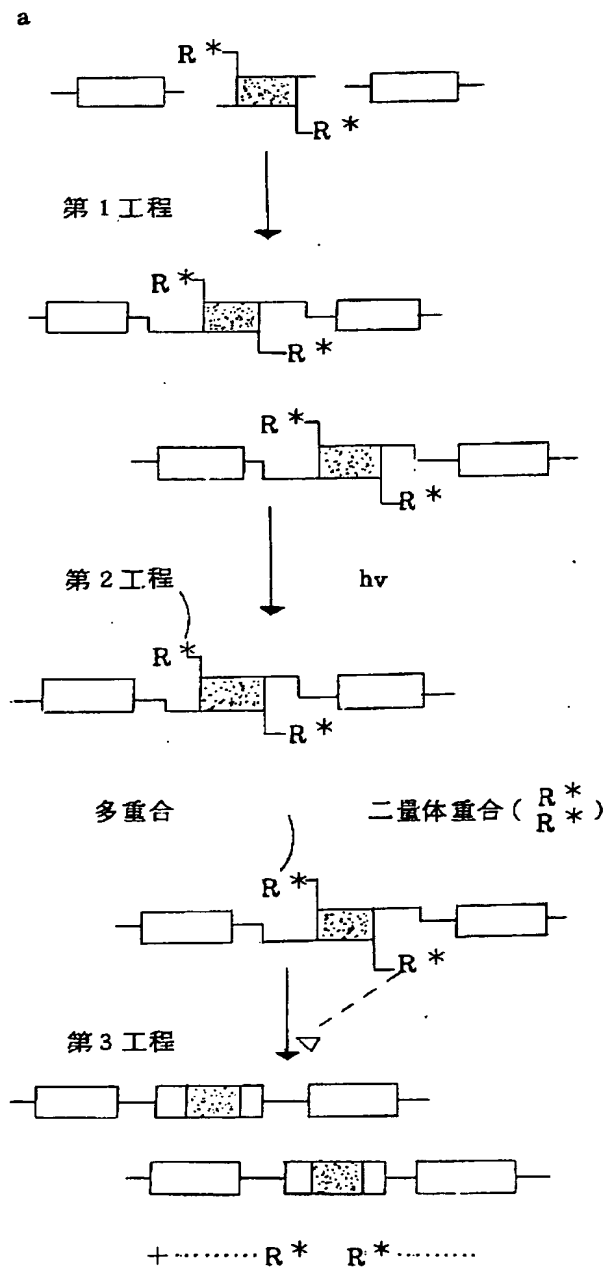
5

6

合によつて可溶性の重合前段階物を作る過程である。第2工程において付加重合又は縮合重合生成物が放射 ($h\nu$ で示す) により網構造化され不溶性となる。この結合は図に示すように放射感応基 R^* の二量体化又は重合に基く。二量体化の場合には二つの基 R^* によつて二つの重合体連鎖が結合され、重合の場合には基 R^* により多数の連鎖が網構造を作る。非照射の可溶性重合前段階物を※

※溶解除去した後残された不溶性の浮影構造を更に熱処理によつて複素環式連鎖体を持つはしご状高分子又は半はしご状高分子に変える。その際付加反応又は縮合反応生成物の重合体連鎖と放射感応基との間の結合が破られ、連鎖に沿つて環状の重合連鎖間の橋の一部 (図式 a) 又は全部 (図式 b) が移動し新しい複素環が構成され、点を付けない区画が追加される。

表



7

8

環式化合物 I および II の化合物の適当な組合せ ※
の例を次の一覧表に示す。

環式化合物 I	+	環式化合物 II
(1) a - COCl - COCl b - COOR* (- COOR*)		a - NH ₂ - NH ₂
(2) a - COOH - COOH b - COOR* (- COOR*)		a - NCO - NCO
(3) a - NH ₂ - NH ₂ b - COOR* (- COOR*)		a - COCl - COCl
(4) a - NCO - NCO b - COOR* (- COOR*)		a - COOH - COOH
(5) a - NH ₂ - NH ₂ b - COOR*		a - NCO - NCO

(- COOR*)

(6) a - OH

a - NCO

- OH

- NCO

5 b - COOR*

(- COOR*)

この発明による浮彫構造の製作には次の材料種
が特に適している。

10 (1)による ポリイソインドロキンアゾリノジケト
ン

(1)または(2)による ポリイミド、ポリアミドイミ
ド、ポリエステルイミド

(3)または(4)による ポリ-1, 3-オキサジン-
15 6-ケトン

(5)による ポリ-1, 3-キナゾリン-2, 6-
ジケトン

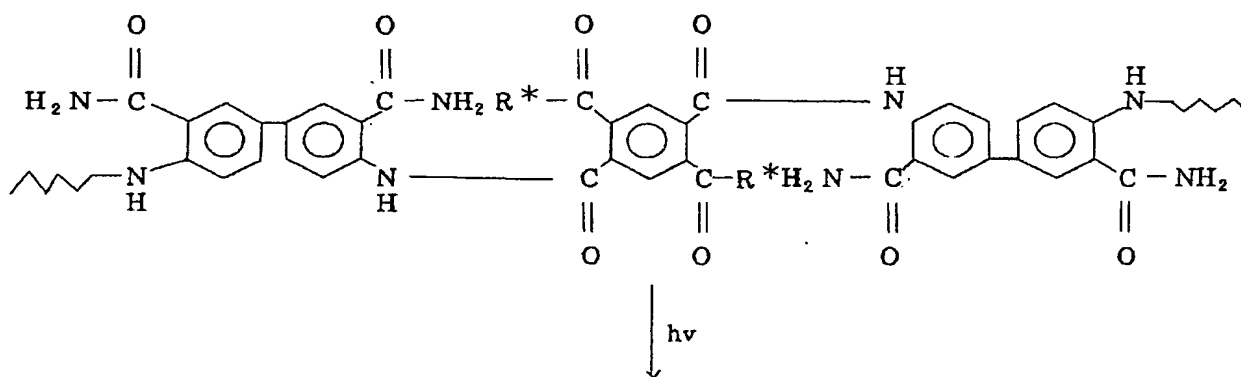
(6)による ポリベンゾ-1, 3-オキサジンジケ
トン-2, 4

20 これらはこの発明により光による網状化可能な
可溶性中間生成物を経て作ることができる耐熱性
の高い重合体についての実施である。

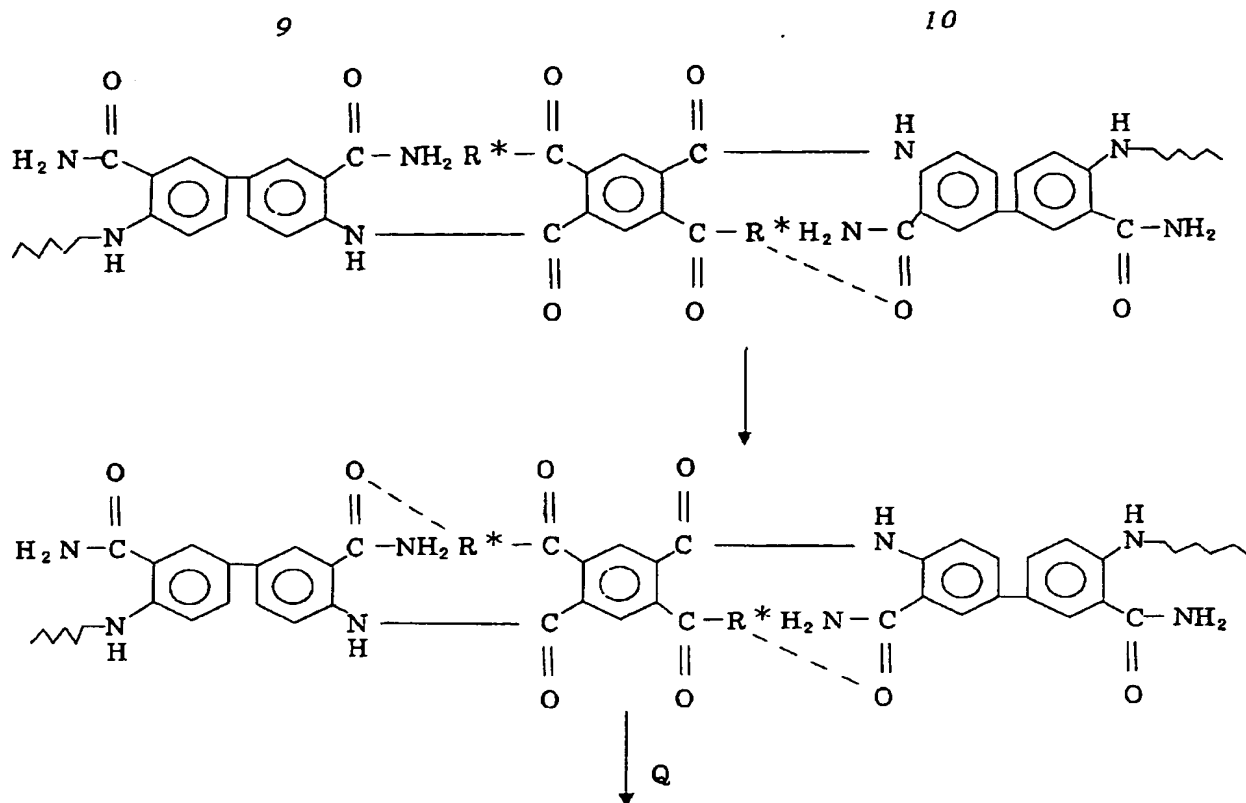
これらの重合体の化学構造式は極めて複雑であ
るので最初のポリイソインドロキンアゾリノジケ
25 ンおよび最後のポリベンゾキサジノジケトンだけ
についてその反応過程と共に示す。

(a) ポリイソインドロキンアゾリノジケトン
可溶性重合前段階物

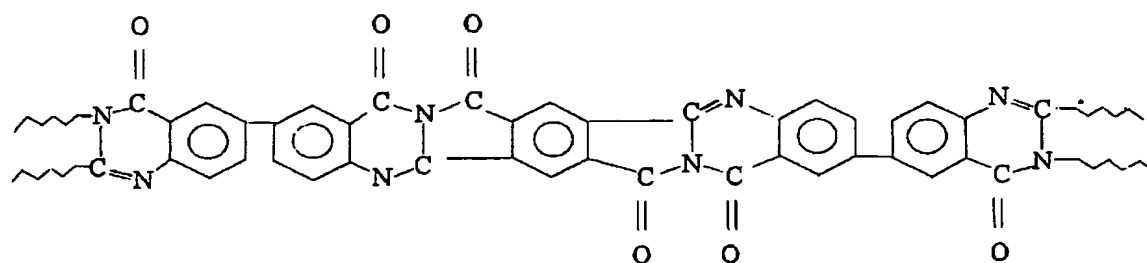
※30



光化学反応による中間物

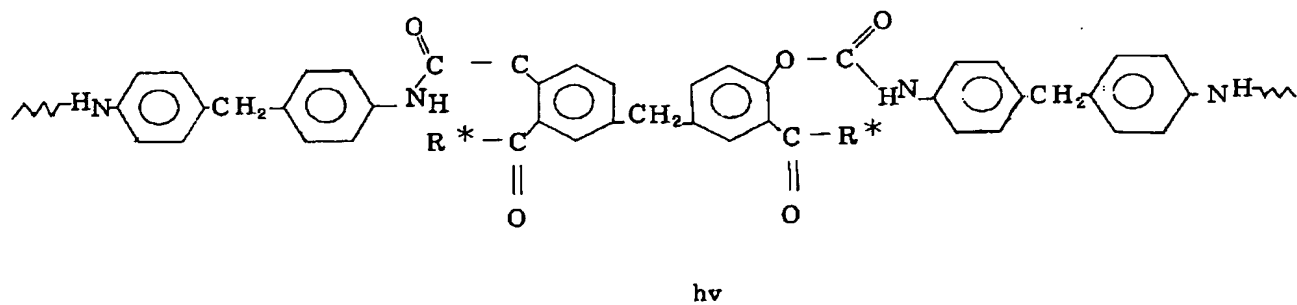


熱処理による耐熱性最終生成物

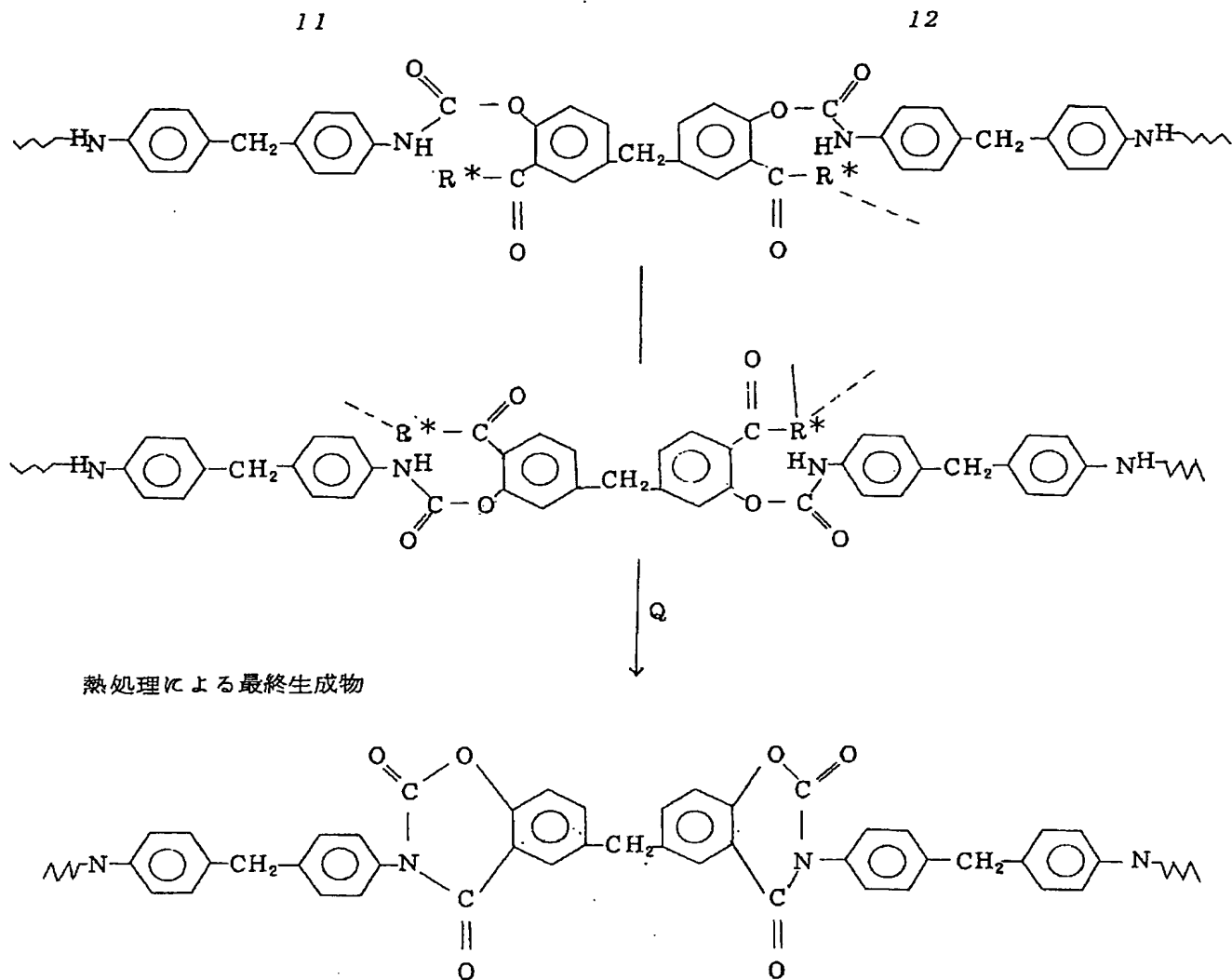


(b) ポリベンゾキサジノジケトン

可溶性重合前段階物



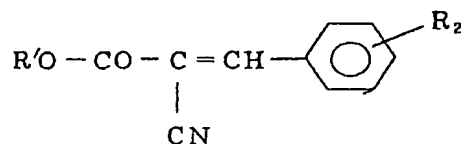
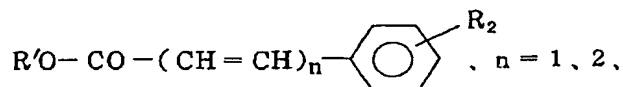
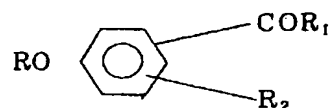
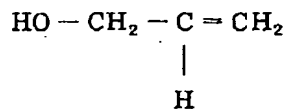
光化学反応による中間物



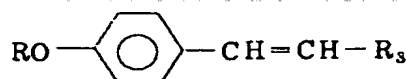
ポリ縮合またはポリ付加反応によつて得られる可溶性重合前段階物はエステル状にカルボキシル基に結合された光または放射線感応有機基 R^* を含む。この基は、エネルギーの大きい光または放射線で照射されると場合によつてはその一部を分離して二量体結合、ホモ重合または共重合可能であり、それによつて網状化による不溶性を作る。照射には紫外線が有利であるが、電離性の放射線、X線または加速された電子で照射することも可能である。

残基 R^* として適当なものは、必要に応じて安定化処理を行つた後は暗所において多官能性出発化合物の製造条件、ポリ縮合またはポリ付加反応条件の下において、更に室温保存に対して安定な公知の光または放射線感応性の有機基である。

エステル化に適した光または放射線感応性のある化合物 R^*OH には例えば次のものがある。



13



R = H、ヒドロキシアシル

R' = ヒドロキシアシル

R₁ = アルキル、フェニル、アルコキシフェニル、ハロゲンフェニル

R₂ = H、Cl、アルキル、アルコキシ

R₃ = 炭素環式または複素環式、芳香族残基でC 10
環を介して結合されている。

網状化速度を高めるには、通常の光反応誘起剤（ホトイニシエーター）および（または）増感剤（ホトセンシビライゼーター）を添加することができる（これについてはIndustrie Chimique 15
Belge 24, 1959, 739~760頁およびJ. Kosar, Light-Sensitive Systems, John Wiley & Sons Inc., New York 1965, 143~146頁、160~188頁参照）。この外にもこの目的に対しては可溶性鎖状重合体に別の光または放射線に感応する共重合反応可能の化合物を組合せることができる。

場合によつては照射による網状化を、純熱的の網状化または環式化がまだ始まらないような温度においての焼鈍処理によつて完成させることがで 25
きる。

この発明により可溶性重合前段階物を使用することの長所は、光または放射線感応残基R*の部分的な網状化、従つて照射された残基R*の不完全な網状化によつて照射部分が充分な不溶解性を持つ浮彫構造となる点にある。後で行われるテンパー処理に際して重合体鎖に沿う環化反応により放射感応基R*がR*OHとして遊離し容易に揮発する。従つて作られた耐熱性浮彫構造中には環化重合体の外に最初の網状化ブリッジから形成された化合物……R*—R*……が少量残る。これは必要に応じ熱的に分解しまた除去することができる。エステル化に対しては例えばアリルアルコールのような蒸発し易い出発化合物R*OHが有利である。アリルエステル基は、特に一つまたはそれ以上のN置換マレインイミド基を含む化合物と組合わさつて、紫外線照射により鎖状重合体の迅速な網状化を起させる。

増感剤または誘起剤としては、例えばミヒラー

14

ケトン、ベンゾインエーテル、2-第三ブチル-9・10-アントラキノン、1・2-ベンジル-9・10-アントラキノン、4・4'-ビス（ジエチルアミノ）-ベンゾフェノンが特に適している。

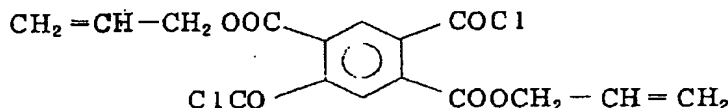
5 この発明によつて使用される光または放射線による網状化可能の可溶性重合前段階物は、溶液として基板上に塗布してすぐれた機械的特性を持ち多くの場合高、付着力を示す被覆層または膜とすることができる。この層または膜は公知の方法に従い照射し、続いて未照射部分を溶解または切り取りによつて除去することにより、極めて尖鋭な縁端を持つ浮彫構造に変えることができる。短時間の焼鈍処理によりこの光または放射線網状化の耐熱重合体を更に高い熱安定性を持つ公知の重合 10
体に変換することができる。

この発明による方法は、すぐれた絶縁物特性、即ち高い劣化安定性、高い表面および体積抵抗、低い吸水性と膨潤性、すぐれた機械的および化学的特性、特に印刷色素に対する高い化学的耐性を示す、耐熱性であり、尖鋭な縁を持ち、場合によつて微小化された浮彫構造の簡単確実な製造を可能にする。これによつて作られた絶縁物構造の種々の基体への接着は、よく使用される接着剤、例えば有機ケイ素化合物であるビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシ-プロピル-トリメトキシシランを使用 35
して更に改良することができる。パターンには公知の方法により固着性の電解被覆を作るための基層を設けることができる。更に固着性の金属その他の蒸着層で覆うことができる。これらはこの発明による方法の広範で技術的に有利な応用の前提となるものである。

この発明による方法は、半導体デバイスのパシベーション層、多層回路のはんだ保護塗料層、微小薄膜回路、電解導電路を持つ印刷回路、電気伝導性および（または）半導性および（または）絶縁性材料上の微小絶縁層、光によるアドレッシング可能な画像メモリ等の製作に利用すると有利である。この場合は焼鈍処理、腐食またはメッキ処理は行わない方が有利である。この発明の方法は更にその他のよく知られている用途、例えば西独特許公告公報第1295192号に記載されているような良質の印刷原版の製作に応用することができる。

16

※ 多官能性環式化合物 I :



生成物Ⅲは4 gの沸騰水中に滴下して沈殿させ、熱湯および1:1のアセトン水溶液で洗い、真空中80℃で乾燥する。生成物Ⅲの赤外スペクトルは、ポリアミドポリカルボン酸エステルが作られたことを示す(芳香族アミド帯3.1および6 μm 、芳香族エステル帯5.8および8.1 μm 、アシル帯10.1 μm)。

浮彫構造：

20 (a) 可溶性重合前段階物Ⅲ 5重量分、マレイン
アニル 0.5重量分、ミヒラーケトン 0.025
重量分およびベンゾインエチルエーテル
0.025重量分を20容積分のジメチルホルム
アミドに溶かす。この溶液を戸越し、銅箔上に
25 流して一様なフィルムとする。溶剤を蒸発させ
ると7 μ mの厚さとなり、すぐれた機械的特性
(ひつかきに強く、弾性的である)を示し、基
板に対して強い接着力を持つ。このフィルムを
23cmの距離から500Wの超高圧水銀ランプ
30 で平行線マスクを通して3分間、照射した後、
刷毛で洗いながらジメチルホルムアミドとエタ
ノールの1対1の混合物から成る溶剤浴に70秒
間つけた後エタノールで洗う。浮影は尖鋭な縁端
部を持ち40 μ m以下の分解能を示す。

35 (b) 可溶性重合前段階物Ⅲ 5重量分、マレイン
アニル 0.2重量分およびミヒラーケトン
0.05重量分を上述のようにジメチルアセトア
ミドに溶かし、4 μm 厚のフィルムに加工し平
行線マスクを通して30秒間照射する。このフ
ィルムに160℃で15時間焼鈍処理を施し、
40 刷毛で洗いながらジメチルホルムアミドとメタ
ノールの5対2の混合物から成る溶剤浴に浸す。
尖鋭な縁端部を持ち、40 μm 以下の分解能が
達成される。

ポリアミドポリカルボン酸アリルエステル

— 84 —

17

上記の(a)または(b)によつて得られた構造物に 180℃で3時間、または350℃で15分間焼鈍処理を施す。これによつて浮彫構造は分解能と縁端部の尖鋭度は不変であるが、ポリイミドとしてのポリ酸ジフェニルピロメリトイミドの持つすぐれた熱的、機械的、電気的および化学的特性を示すようになる。焼鈍処理を施した試料の赤外スペクトルはイミド構造に特有な波長5.6 μmにおいてのスペクトル帯を示す。

実施例 2

多官能性環式化合物 I :

実施例 1 と同じ

多官能性環式化合物 II :

p・p'-ジアミノジフェニルメタン

可溶性重合前段階物 III :

製法は実施例 1 と同様

赤外スペクトルはポリアミドポリカルボン酸アリルエステルに特有な帯スペクトルを示す(芳香族アミド帯 3.1 および 6 μm、芳香族エステル帯 5.8 および 8.1 μm、アリル帯 10.1 μm)。

浮彫構造 :

可溶性重合前段階物 III 10 重量分、マレインアニル 1 重量分、ミヒラーケトン 0.1 重量分を 20 容積分の N-メチルピロリドンに溶かし、実施例 1 と同様な方法でアルミニウム箔上の 8 μm 厚のフィルムに加工し、平行線マスクを通して 5 分間照射し、ジメチルホルムアミドとエタノールの 1 対 1 の混合物から成る溶剤浴に浸す。尖鋭な縁端を持ち分解能は 40 μm 以下である。

このようにして作られた構造体に 180℃で 3 時間または 350℃で 15 分間の焼鈍処理を施す。これにより分解能と縁部の尖鋭度は不変であるが、ポリジフェニルメタンピロメリトイミドのすぐれた熱的、機械的、電気的および化学的特性を示すようになる。化合物 III の赤外スペクトルはイミド構造に特有な 5.6 μm 帯を示す。

実施例 3

多官能性環式化合物 I :

実施例 1 と同じ

多官能性環式化合物 II :

p・p'-ジアミノジフェニルスルホン

可溶性重合前段階物 III :

製法は実施例 1 と同様

赤外スペクトルは、ポリアミドポリカルボン酸

18

アリルエステルに特有なスペクトル帯(芳香族アミド帯 3.1 および 6 μm、芳香族エステル帯 5.8 および 8.1 μm、アリル帯 10.1 μm)を示す。

浮彫構造 :

可溶性重合前段階物 III 5 重量分、マレインアニル 0.25 重量分、ミヒラーケトン 0.05 重量分をジメチルホルムアミドとトルオールの 60 対 40 の混合溶液 15 容積分に溶解し、実施例 1 の方法でアルミニウム箔上の 3 μm 厚のフィルムとし、平行線マスクを通して照射し、ジメチルホルムアミドとエタノールの 1 対 1 の混合物から成る溶剤浴に浸す。尖鋭な縁端を持ち分解能は 40 μm 以下であつた。この構造物に 180℃で 3 時間または 350℃で 15 分間の焼鈍処理を施すと、分解能と縁端の尖鋭度は不変で、ポリイミドであるポリジフェニルスルホンピロメリトイミドのすぐれた熱的、機械的、および化学的特性を示すようになる。焼鈍処理を施した試料の赤外スペクトルはイミド構造に特有な 5.6 μm 帯を示す。

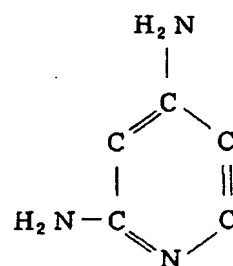
実施例 4

多官能性環式化合物 I :

実施例 1 と同じ

多官能性環式化合物 II :

2・4-ジアミノピリジン



可溶性重合前段階物 III :

製法は実施例 1 と同じ

赤外スペクトルはポリアミドポリカルボン酸アリルエステルに特有なスペクトル帯(芳香族アミド帯 3.1 および 5.9 μm、芳香族エステル帯 5.80 および 8 μm、アリル帯 10.1 μm)を示す。

浮彫構造

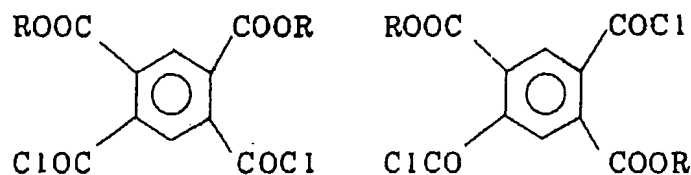
可溶性重合前段階物 III 5 重量分、マレインアニル 0.5 重量分、ミヒラーケトン 0.1 重量分をジメチルホルムアミド 10 容積分に溶かし、実

イルムとし、平行線マスクを通して10分間照射し、ジメチルホルムアミドとエタノールの1対1の混合物から成る溶剤浴につける。尖锐な縁端を持ち40 μm以下の分解能が得られた。作られた5
構造物に180℃で3時間の焼鈍処理を施すと、※

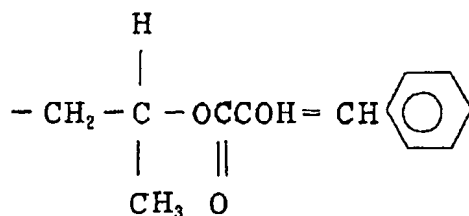
クトルによれば構造物はポリイミドであるポリビ
リジンピロメリトイミドから成り(イミド帯5.6
μm)、ポリイミドは特有な特性を示す。

実施例 5

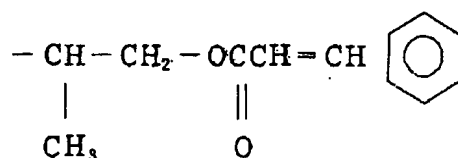
多官能性環式化合物 I :



ここでRは



または



ケイ皮酸 148重量分、酸化プロピレン 64重量分、p・p'-ビス(ジメチルアミノ)ージフエニルメタン 2重量分およびヒドロキノ 0.1重量分を、500重量分のベンゼン中で還流させながら28時間加熱する。反応溶液を炭酸水素ナトリウムの水溶液で洗い乾燥する。モノケイ皮酸プロピレングリコールの反応混合物を126乃至128℃、0.1 Torrで蒸留する。液状蒸留物の45.2重量分をピロメリト酸ジアンヒドリド21.8重量分およびp・p'-ビス(ジメチルアミノ)ジフエニルメタン0.1重量分と共に無水アセトン50容積分に混ぜて室温で8日間振とうした後、溶剤を水流ポンプ真空中で蒸留して除く。生成した酸性ピロメリト酸-ビス(モノケイ皮酸塩プロピレングリコール)-エステルは今迄発表されたことのないものであつて、赤外スペクトル(カルボン酸帯3.75-4 μm、芳香族エステル

帯8 μm、ケイ皮酸塩帯6.1および13 μm)および酸価によつて確認された。次いで塩化チオニル200重量分とジメチルホルムアミド5容積分と共に1時間室温で放置された後、3時間還流のもとで煮沸される。過剰塩化チオニルは水流ポンプ真空中で蒸留除去される。残留物中から得られるピロメリト酸-ビス(モノケイ皮酸塩プロピレングリコール)-エステル-ビス-酸塩化物は赤外スペクトル(酸塩化物帯5.5 μm、カルボン酸帯無し、芳香族エステル帯5.8および8 μm、ケイ皮酸塩帯6.1および13 μm)によつて確認された。

25 多官能性環式化合物 II :

p・p'-ジアミノジフエニルエーテル

可溶性重合前段階物 III :

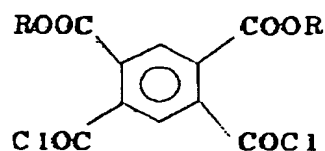
反応生成物 I を無水ジメチルアセトアミド 85容積分に溶かし、実施例1で説明したように環式化合物 II の20重量分を無水ジメチルアセトアミド90容積分に溶かした溶液に滴下する。反応生成物 III は冷水中で沈殿させる。生成物 III の赤外スペクトルは、ポリアミドポリカルボン酸(モノケイ皮酸塩プロピレングリコール)エステルに特有なスペクトル帯(芳香族アミド帯3.1および6 μm、芳香族エステル帯5.8および8.1 μm、ケイ皮酸塩帯6.1および13 μm)を示す。

浮彫構造 :

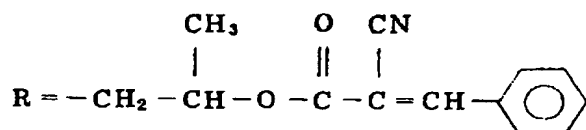
可溶性重合前段階物 III 5重量分、マレインアニル 0.5重量分、ミヒラーケトン 0.05重量分およびベンゾインエチルエーテル 0.05重量分をジメチルホルムアミド10容積分に溶かし、実施例1に述べたようにしてアルミニウム箔上の4 μm厚のフィルムとし、平行線マスクを通して

21

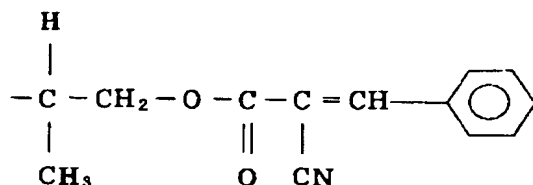
60分間照射し、ジメチルホルムアミドとエタノールの1対2.5の混合物から成る溶剤浴に9秒間浸す。これにより縁辺の尖鋭な浮彫構造が作られる。この構造物に180℃で3時間焼鈍処理を施す。その際縁辺の尖鋭度は不変である。赤外スペクトル(イミド帯 $5.6\mu m$)によればこの構造物※



ここでRは



または



α -シアノケイ皮酸 8.14重量分、酸化プロピレン 2.9重量分、p・p'-ビス(ジメチルアミノ)-ジフェニルメタン 1.1重量分およびヒドロキノ 0.1重量分を250容積分のベンゼン中で還流させながら加熱する。反応溶液を炭酸水素ナトリウムの水溶液で洗い乾燥する。モノ- α -シアノケイ皮酸塩プロピレングリコールの反応混合物を0.1 Torrの圧力、155乃至160℃の温度で蒸留する。CCl₄と沸点40乃至60℃の石油ベンジン1対1の混合物のFpは80℃である。

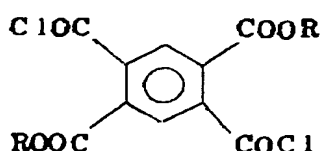
モノ- α -シアノケイ皮酸塩プロピレングリコール 3.5.3重量分をピロメリト酸ジアンヒドリド 5.5重量分およびp・p'-ビス(ジメチルアミノ)-ジフェニルメタン 0.05重量分と共に150容積分の無水アセトン中で3日間室温で振とうする。100容積分のエタノールを加えた後室温で24

22

※はポリイミドである酸化ポリジフェニルピロメリトイミドから成り、特徴のあるポリイミド特性を示す。

実施例 6

5 多官能性環式化合物 I :



時間振とうして、アルコール水酸基のピロメリト酸ジアンヒドリドへの付加反応を完成させる。溶剤と過剰のアルコールは水流ポンプ真空中で蒸留除去する。ピロメリト酸ジアリルエステルとの混合物中で生成した酸性ピロメリト酸ビス(モノ- α -シアノケイ皮酸塩プロピレングリコール)-エステルは今迄発表されたことのないもので、赤外スペクトル(カルボン酸帯 3.75 乃至 $4\mu m$ 、芳香族エステル帯 $8\mu m$ 、 α -シアノケイ皮酸塩帯 4.5 および $13\mu m$)と酸価によつて確認された。反応混合物を70容積分の塩化チオニルおよび5容積分のジメチルホルムアミドと共に室温で1時間放置した後、3時間還流させながら煮沸する。過剰の塩化チオニルは水流ポンプ真空中で蒸留除去する。残留物中から得られるピロメリト酸-ビス(モノ- α -シアノケイ皮酸塩プロピレングリコール)-エステル-酸塩化物は今まで発表されたことのないもので、赤外スペクトル(カルボン酸帯 3.75 乃至 $4\mu m$ 、芳香族エステル帯 $8\mu m$ 、 α -シアノケイ皮酸塩帯 4.5 および $13\mu m$)と酸価から確認された。反応混合物を70容積分の塩化チオニルと5容積分のジメチルホルムアミドと共に1時間室温で放置した後、3時間還流させながら煮沸する。過剰の塩化チオニルは水流ポンプ真空中で蒸留除去する。残留物から得られたピロメリト酸-ビス(モノ- α -シアノケイ皮酸塩プロピレングリコール)-エステル-酸塩化物は赤外スペクトル(酸塩化物帯 $5.5\mu m$ 、カルボン酸帯無し、芳香族エステル帯 5.8 および $8\mu m$ 、 α -シアノケイ皮酸塩帯 4.5 および $13\mu m$)によつて確認された。

多官能性環式化合物 II :

23

p・p'-ジアミノジフェニルエーテル

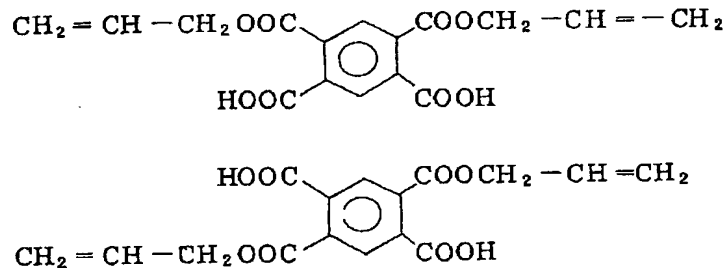
可溶性重合前段階物Ⅲ：

反応生成物Ⅰを50容積分の無水ジメチルアセトアミドに溶かし、実施例1に述べたように化合物Ⅲ5重量分を50容積分の無水ジメチルアセトアミドに溶かした溶液に滴下する。

反応生成物Ⅲを冷水中で沈澱させ、水とメタノール1対1の溶液で2回、CCl₄とn-ヘキサンとメタノールとの1対1対1の溶液で3回洗って乾燥する。生成物Ⅲの赤外スペクトルは、ポリアミドポリカルボン酸（モノ-α-シアノケイ皮酸塩プロピレングリコール）エステルに特有なスペクトル帯（芳香族アミド帯3.1および6μm、芳香族エステル帯5.8および8μm、α-シアノケイ皮酸塩帯4.5および13μm）を示す。

浮彫構造：

※



ピロメリル酸ジアンヒドリド 2.18重量分をアリルアルコール 11.6重量部と共に100重量分の無水ジメチルホルムアミドに入れて室温で8日間攪拌する。収量は溶液の酸価によつて計算し、約95%であつた。

多官能性環式化合物Ⅱ：

p・p'-ジイソシアナ酸塩ジフェニルメタン

可溶性重合前段階物Ⅲ：

化合物Ⅰのジメチルホルムアミド溶液を100重量分の無水ジメチルアセトアミドおよび0.06重量分の1・4-ジアザビサイクロ〔2・2・2〕-オクタンと反応させ、湿気を遮断して攪拌しながら、190重量分のジメチルアセトアミドに25重量分のp・p'-ジイソシアナ酸塩ジフェニルメタンを溶かした溶液に55乃至60℃の温度で30分間で滴下し、更に55乃至60℃で60分間、75℃で7時間攪拌する。反応生成物Ⅲを冷水中で沈澱させ、水と1対1のメタノール水溶液とで洗い、真空中80℃で乾燥する。化

24

※ 可溶性重合前段階物Ⅲ 5重量分、ミヒラーケトン 0.05重量分を10容積分のジメチルホルムアミドに溶かし、実施例1に述べたようにアルミニウム箔上の4μ厚のフィルムに加工し、平行線マスクを通して120分間照射し、ジメチルホルムアミドとエタノールの1対1の溶液から成る溶剤浴に10秒間つける。これにより尖鋭な縁端を持つ浮彫構造が得られる。この構造に180℃で3時間焼鈍処理を施す。その際縁端の尖鋭度は不変であり、構造物は赤外スペクトルによれば（イミド帯5.6μm）ポリイミドである酸化ポリジフェニルピロメリトイミドから成り、特徴的なポリイミド特性を示す。

実施例 7

15 多官能性環式化合物Ⅰ：

※

物Ⅲの赤外スペクトルはポリアミドポリカルボン酸アリルエステルに特徴的なスペクトル帯（芳香族アミド帯3μm、芳香族エステル帯5および8.1μm、アリル帯10.1μm）を示す。

30 浮彫構造：

可溶性重合前段階物Ⅲ 5重量分、マレインアニル 0.5重量分およびミヒラーケトン 0.05重量分を10容積分のジメチルホルムアミドに溶かし、実施例1で述べた方法でアルミニウム箔上の4μ厚のフィルムに加工し、平行線マスクを通して10分間照射し、ジメチルホルムアミドとエタノールの1対2の混合物から成る溶剤浴に90秒間つける。この構造物は尖鋭な縁端を持ち40μm以下の分解能が達成された。得られた構造物に180℃で3時間焼鈍処理を施す。その際分解能と縁端の尖鋭度は不変である。この浮彫構造物は赤外スペクトル（5.6μmにおいてのイミド帯）によればポリイミド（ポリ酸化ジフェニルピロメリトイミド）から成り、特徴的なポリイミ

25

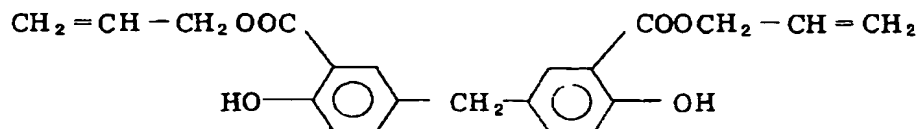
ト特性を示す。

実施例 8

26

※ 多官能性環式化合物 I :

※



ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-3,3'-ジカルボン酸 72重量分と p-トルオースルホン酸 5重量分を100容積分のアリルアルコールと共に環流させながら15時間加熱し、100容積分のベンゼンを加えた後、反応水を共沸蒸留により水分離器を使用して24時間内に除去する。続いてベンゼンを蒸留除去し、100容積分のアリルアルコールを加え、更に25日間還流させながら加熱する。100容積分のベンゼンを加えた後前に述べたように新に8日の間に反応水を溶液から除去する。今まで発表されたこのない反応生成物Iが0.2 Torr、約70℃での蒸留によつて得られる。これは赤外スペクトル(フェノールヒドロキシル帯2.9 μm、芳香族エステル帯5.9および8 μm、アリル帯6.1、10.1および10.8 μm)によつて確認された。

多官能性環式化合物 II :

p・p'-ジイソシアナ酸塩 ジフェニルメタン

可溶性重合前段階物 III :

環式化合物 II 13.2重量分を50容積分の無水ジメチルアセトアミドに溶かし、環式化合物 I 15.3重量分と1・4-ジアザビシクロ[2・2・2]ーオクタン0.014重量分とを50mlの無水ジメチルアセトアミドに溶かした溶液に15分間攪拌しながら-10℃で滴下する。反応液を更に-10℃で1.5時間、0℃で1時間、22℃で1.5時間、43℃で30分、75℃で30分攪拌する。反応生成物IIIをメタノール中で沈澱させ、50℃で乾燥する。生成物IIIの赤外スペクトルはポリウレタンポリカルボン酸アリルエステルに特有なスペクトル帯(NH-ウレタン帯3 μm、芳香族エステル帯5.8および8.2 μm、アリル帯6.1および10.1 μm)を示す。

浮彫構造:

可溶性重合前段階物 III 2.2重量分、マレインアニル 0.22重量分およびミヒラーケトン

0.022重量分を8容積分のジメチルホルムアミドに溶かし、実施例1に述べたようにしてアルミニウム箔上の5 μm厚のフィルムに加工し、平行線マスクを通して5分間照射し、ジメチルホルムアミドとエタノールの1対1の混合物から成る溶剤浴に30秒つける。尖鋭な縁端を持ち40 μm以下の分解能が得られた。作られた構造物に240℃で2時間の焼鈍処理を施す。その際分解能と縁端の尖鋭度は不変であり、構造物はポリベンツ-1・3-オキサジンジケトン-2・4のもつすぐれた熱的、機械的および化学的特性を示すようになる。焼鈍処理を施した試料の赤外スペクトルは、5.7 μmにスペクトル帯を持ち、6.1 μmと10.1 μmのアリル帯が欠けていることからポリベンゾキサジンジケトンへの環式化が行われたことを示す。

25 実施例 9

実施例1の可溶性重合前段階物 5重量分とマレインアニル 0.5重量分を10容積分のジメチルホルムアミドに溶かし、実施例1に述べた方法でアルミニウム板上の4 μm厚のフィルムに加工する。このフィルムに接触マスクを通して線量20 Mradの電子照射を行い、ジメチルホルムアミドとエタノールの1対1の混合物から成る溶剤浴に30秒つけた後エタノールで洗う。縁端の尖鋭な浮彫構造が得られる。この構造物に180℃で3時間または350℃で15分間焼鈍処理を施すと、縁端の尖鋭度は変らないが、構造物は赤外スペクトルにより(5.6 μmにおいてのイミド帯)ポリイミド(ポリ酸化ジフェニルピロメリトイミド)から成ることが確認された。

上記の実施例には放射感応基 R* を持つ複素環式化合物(環式化合物 I)を使用するものが含まれていないがフラン C₄H₄O を複素環成分とする化合物を使用する実施例を挙げることができる。しかし余り長くなるのでここでは省略する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)